Ueber die Einwirkung

von

Phenylsenföl, Phenylisocyanat und Kaliumcyanat auf Hydrazone.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

der

hohen philosophischen Facultät der Universität Rostock

vorgelegt

von

August Arnold

aus Seckenheim.

Rostock.

Universitäts-Buchdruckerei von Adler's Erben.

1895.

Referent: Professor Dr. Michaelis.

Das Verdienst, in dem Hydroxylamin ein Reagenz gefunden zu haben, welches allgemein eine Diagnose der Gruppe: $\begin{matrix} -C- \\ \| \\ O \end{matrix}$ gewährt, gebührt V. Meyer. Derselbe stellte die Regel auf, dass Hydroxylamin nur dann auf die Atomgruppe CO reagirt, wenn dieselbe in Form von Aldehyden und Ketonen auftritt und dass nur diese Verbindungen mit Hydroxylamin unter Austritt von Wasser zu Condensationsprodukten zusammentreten.

Als Träger dieser Reaction ist das sehr bewegliche doppelt gebundene Sauerstoffatom zu betrachten, welches die Neigung zeigt, mit zwei Wasserstoffatomen des andern Körpers als Wasser auszutreten. Diese Reaction kommt jedoch nicht allein dem Hydroxylamin zu, sondern es eignen sich zu derartigen Condensationen im allgemeinen alle Aminbasen, bei denen die NH_2-Gruppe mit einem electronegativen Rest verbunden ist, jedoch darf durch den Eintritt desselben der basische Charakter der Verbindung nicht völlig aufgehoben sein.

Ganz besonders besitzt diese Eigenschaft das von E. Fischer zuerst dargestellte Phenylhydrazin Durch Versuche, die er und seine Schüler anstellten

gelangten dieselben zu der Erkenntniss, dass das Phenylhydrazin das vollkommenste Analogon des Hydroxylamins ist, und dass dasselbe in gleicher Weise wie dieses zum Nachweis und zur Abscheidung der Aldehyde und Ketone benutzt werden kann.

Diese Beobachtung fand auch eine Bestätigung in dem Verhalten der Aldehyd- und Ketonsäuren[1]), sowie auch dem der complicirteren Ketonderivate, z. B. des Acetessig — Diacet — und Succinylobernsteinsäureesters[2]) zu Phenylhydrazin.

Den Beweis, dass bei der Condensation von Phenylhydrazin mit Aldehyden die Wasserstoffatome aus der NH_2-Gruppe des Phenylhydrazins mit dem Sauerstoff der Aldehydgruppe -CHO austreten, lieferten Michaelis[3]) und Philips, indem sie aus Benzaldehydhydrazon: $C_6H_5 - CH = N - NH - C_6H_5$ durch Aethylirung dasselbe Aethylderivat erhielten, wie aus α-Aethylphenylhydrazin: $C_6H_5N(C_2H_5)NH_2$ und Benzaldehyd. Durch ihre Versuche wurde also der experimentelle Beweis geliefert, dass den Condensationsproducten von Phenylhydrazin und Aldehyden die Constitution:

$$C_6H_5NHNCH \cdot R$$

und nicht wie ebenfalls angenommen wurde

$$C_6H_5N\begin{cases} NH \\ | \\ CH \cdot R \end{cases}$$

zukommt, und dass auch die Acetoncondensationsproducte entsprechend constituirt sind.

E. Fischer[4]) bezeichnet die Phenylhydrazinderivate der Aldehyde und Ketone als Phenylhydrazone oder einfach als Hydrazone.

---

[1]) Berichte 16, 2241.
[2]) Berichte 16, 2597.
[3]) Annalen 252, 295.
[4]) Berichte 21, 985.

Das erste Hydrazon aus Phenylhydrazin und einem Keton wurde von Reisenegger[1]) dargestellt, indem er reines Phenylhydrazin mit überschüssigem Aceton zusammenbrachte. Es bildete sich schon in der Kälte unter Austritt von Wasser ein Oel, das Fehling'sche Lösung selbst nach dem Kochen nicht mehr reducirte, sich durch seine Beständigkeit gegen letztere von dem Phenylhydrazin unterschied und folgende Zusammensetzung hatte:

$$C_6H_5-N_2H=C\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}$$

Beim Erwärmen der sauren Lösung trat vollständige Zerlegung in Aceton und Phenylhydrazin ein. Die gleiche Spaltung bewirkte salpetrige Säure. Durch Behandeln mit einer verdünnten schwefelsauren Lösung von Natriumnitrit schied sich ein schwach gelbes Oel ab, das die Eigenschaften des Diazobenzolimids besass und nach folgender Gleichung entstand:

$$C_6H_5-N_2H-C=(CH_3)_2+HNO_2=$$
$$C_6H_5-N_3+C_3H_6O+H_2O.$$

In derselben Weise wurden von E. Fischer[2]) die Hydrazone des Methyläthylketons und Methylpropylketons[3]) dargestellt. Die unter vermindertem Druck fractionirten Oele verhalten sich genau wie die Acetonverbindung.

Paal[4]) stellte das Diphenylhydrazinacetonylaceton:

$$\begin{matrix}CH_3-C-CH_2\\\|\\C_6H_5-N_2H\end{matrix}\cdot\begin{matrix}CH_2-C-CH_3\\\|\\HN_2-C_6H_5\end{matrix}$$

---

[1]) Berichte 16, 662
[2]) Annalen 236, 129.
[3]) Annalen 236, 132
[4]) Berichte 18, 60.

dar, indem er Acetonylaceton mit Phenyhydrlazin im Ueberschuss versetzte.

Dieselbe Verbindung erhielt er auch, indem er das Keton mit einer wässerigen Lösung von essigsaurem Phenylhydrazin zusammenbrachte.

Reisenegger[1]) erwärmte Acetophenon mit einem geringen Ueberschuss von Phenylhydrazin auf dem Wasserbad. Durch Ausscheiden von Wasser trübte sich das Gemisch und erstarrte beim Erkalten zu einem krystallinischen Brei.

Die gleiche Verbindung wird erhalten, wenn man Acetophenon und Phenylhydrazin in concentrirter, alkoholischer Lösung 24 Stunden stehen lässt, oder wenn man nach J. Just[2]) Methylphenylacetoxim (aus Acetophenon und Hydroxylamin) und Phenylhydrazin im Verhältniss ihrer Molekulargewichte mit einander mischt und hierauf im Oelbad erhitzt. Das nach Umkrystallisiren aus Alkohol erhaltene Produkt hatte die Zusammensetzung des Acetophenonphenylhydrazons:

$$C_6H_5-N_2H-C\begin{matrix}C_6H_5\\CH_3\end{matrix}$$

Dasselbe besteht aus feinen, gelblichen Nadeln, die bei 105° schmelzen. Es ist schwer löslich in Wasser und kaltem Alkohol, leicht in Aether.

In gleicher Weise wurde das Benzophenonphenylhydrazon von E. Fischer[3]) direct aus Benzophenon und Phenylhydrazin und von Janny[4]) aus Diphenylacetoxim (aus Benzophenon und Hydroxylamin) mit Phenylhydrazin dargestellt.

---

[1]) Berichte 16, 662.
[2]) Berichte 19, 1205.
[3]) Berichte 17, 576.
[4]) Berichte 15, 2782.

Die Reaction verläuft hierbei in gleicher Weise wie bei der Darstellung des Acetophenonphenylhydrazons und zwar nach folgendem Schema:

$$\begin{array}{l} C_6H_5 \\ | \\ C=N(OH) \\ | \\ C_6H_5 \end{array} + NH_2-NH-C_6H_5 = NH_2OH + \begin{array}{l} C_6H_5 \\ | \\ C=N_2H-C_6H_5 \\ | \\ C_6H_5 \end{array}$$

Genau ebenso reagiren die Substitutionsproducte des Benzophenons, wie z. B. β-Dinitrobenzophenon, β-Diamidobenzophenon, Tetramethyldiamidobenzophenon[2]) u. s. w., wenn man die salzsaure Lösung des Ketons mit salzsaurem Phenylhydrazin versetzt.

Zu dem Benzilidenacetonhydrazon gelangte E. Fischer,[3]) indem er Benzilidenaceton (aus Benzaldehyd, Aceton und Natronlauge, oder durch Destillation von zimmtsaurem und essigsaurem Kalk)[4]) mit einem Ueberschuss von Phenylhydrazin in der Wärme schüttelte. Die aus kochendem Wasser umkrystallisirte Masse besass die Zusammensetzung:

$$C_6H_5-CH=CH \diagdown \atop CH_3 \diagup C=N_2H-C_6H_5$$

Knorr[5]) gelangte zu Pyrazolderivaten, indem er Phenylhydrazin in geeigneter Weise auf β-Diketoverbindungen einwirken liess. Hierbei entstehen sauerstofffreie Pyrazolverbindungen aus Phenylhydrazin und β-Diketonen, sauerstoffhaltige aus Phenylhydrazin und β-Diketocarbonsäuren. So erhielt

[1]) Berichte 20, 510, 511.
[2]) Berichte 20, 1111.
[3]) Berichte 17, 576.
[4]) Berichte 6, 255.
[5]) Berichte 16, 2597 und Annalen 238, 137.

er mit Phenylhydrazin aus dem Ester der Acetoncarbonsäure, dem Acetessigester unter Austritt von Wasser und Alkohol, ein Phenylmethylpyrazolon, welcher Vorgang sich in folgender Weise formuliren lässt:

$$CH_3-CO-CH_2-CO\cdot O\cdot C_2H_5 + NH_2-NH-C_6H_5 = CH_3-C(=N-C_6H_5)-CH_2-CO + C_2H_5-OH + H_2O$$

In ähnlicher Weise verläuft die Reaction, wenn in dem Keton ein Methylwasserstoff durch ein Halogenatom oder ein negatives Radikal versetzt ist. Durch Einwirkung von einem Molekül Monobromacetophenon (erhalten durch directe Bromirung von Acetophenon) auf 2 Moleküle Phenylhydrazin, jedes in alkoholischer Lösung, gelangte O. Hess[1]) zu einem Product von der Zusammensetzung:

$$C_6H_5-N_2-C_2H_2-C_6H_5$$

das man sich nach folgender Formel:

$$C_6H_5-C(=N-N-C_6H_5)-CH_2$$

constituirt denken kann. Indem die Phenyle beider Componenten sich nicht verändern, tritt hierbei sowohl der Ketonsauerstoff als auch das Bromatom mit zwei, resp. einem Wasserstoff des Hydrazins als Wasser oder Bromwasserstoff aus.

Wie sich die einfachen Ketone und Aldehyde mit Hydrazinbasen unter Austritt von Wasser zu Condensationsproducten vereinigen, so ist dies auch bei den Diketonen und Dialdehyden der Fall. Man

[1]) Annalen 232, 234.

erhält hierbei Producte, die von E. Fischer[1]) als Phenylosazone oder als Osazone benannt wurden.

Der einfachste Repräsentant hiervon ist das Einwirkungsproduct von Phenylhydrazin auf Glyoxal:

COH
|
COH, also die Verbindung:

$$\begin{array}{l} CH = N-NH-C_6H_5 \\ | \\ CH = N-NH-C_6H_5 \end{array}$$

Bei den Ketonen gelangte Gevekoht[2]) zu einer schön krystallinischen Verbindung, indem er Orthonitrobenzoylaceton mit der doppelten Gewichtsmenge Phenylhydrazin auf dem Wasserbade erwärmte.

Das erhaltene Orthonitrobenzoylacetonphenylhydrazon entsteht nach der Gleichung:

$$NO_2-C_6H_4-CO-CH_2-CO-CH_3 + 2\,C_6H_5N_2H_3 = 2\,H_2O + C_{22}H_{21}N_5O_2$$

und hat folgende Constitution:

$$\begin{array}{l} NO_2-C_6H_4-C-CH_2-C-CH_3 \\ \qquad\qquad\quad \| \qquad\quad \| \\ \qquad\quad C_6H_5-N_2H \qquad N_2H-C_6H_5 \end{array}$$

Bei dieser Reaction sind zwei Phenylhydrazinreste unter Abspaltung zweier Moleküle Wasser an die Stelle der beiden Ketonsauerstoffatome getreten.

Pickel[3]) erhielt durch Erwärmen einer alkoholischen Lösung von Benzil: $C_6H_5CO-CO-C_6H_5$ mit einem Ueberschuss von salzsaurem Phenylhydrazin auf dem Wasserbad Benzilphenylhydrazon, das aus

---

[1]) Berichte 21, 985.
[2]) Annalen 21, 333.
[3]) Annalen 232, 230.

einem Molekül Benzil und zwei Molekülen Phenylhydrazin entsteht und die Zusammensetzung:

$$\begin{array}{l} C_6H_5-C-N_2H-C_6H_5 \\ \quad\quad\;\; | \\ C_6H_5-C-N_2H-C_6H_5 \end{array}$$

hat.

Bülow[1]) vermied einen Ueberschuss von Base und liess nur ein Molekül auf Benzil einwirken, es schied sich die Monophenylhydrazinverbindung von der Zusammensetzung:

$$C_6H_5-C(N_2H-C_6H_5)-CO \cdot C_6H_5$$

ab.

Jedoch nicht alle Diketone zeigen das gleiche Verhalten.

So stellte Paal,[2]) indem er Acetophenonacetessigsäure mit absolutem Alkohol am Rückflusskühler erwärmte, ein Diketon, das Acetophenonaceton: $C_{11}H_{12}O_2$, oder: $C_6H_5COCH_2 \cdot CH_2 \cdot COCH_3$ dar, das gegen Phenylhydrazin sich wesentlich anders verhält.

Er vermischte die Substanz mit überschüssigem Phenylhydrazin. Unter Wasserabspaltung trat starke Erwärmung ein und nach kurzem Erhitzen auf dem Wasserbad erstarrte das Produkt beim Erkalten. Die Analyse des erhaltenen Acetophenonacetonphenylhydrazins ergab für dasselbe die Formel: $C_{17}H_{16}N_2$.

Hierbei ist die Reaction in der Weise verlaufen, dass nur ein Molekül Phenylhydrazin eingewirkt hat, aber beide Ketonwasserstoffe als Wasser ausgetreten sind:

$$C_{11}H_{12}O_2 + C_6H_8N_2 = C_{17}H_{16}N_2 + 2\,H_2O.$$

Durch 20stündiges Erhitzen von 10 Theilen Desoxybenzoïn (Phenylbenzilketon) mit 12 Theilen

[1]) Annalen 236, 197.

[2]) Berichte 16, 2868.

Phenylhydrazin erhielt E. Fischer[1]) das Desoxybenzoïnphenylhydrazon.

Wie alle Ketonderivate des Phenylhydrazins färbte es sich an der Luft rasch gelb, dann roth und zerfloss schliesslich zu einem rothen Oel.

Auch das Lactim der o-Amidobenzoylameisensäure, das Isatin, condensirte E. Fischer mit salzsaurem Phenylhydrazin und erhielt eine Verbindung von der Formel: $C_{14}H_{11}N_3$.

Es ist dies eine Reaction, die zum Nachweis von Spuren dieser Körper vorzüglich geeignet ist.

Während Aldehyde und Ketone sich mit Hydrazinen unter Wasseraustritt vereinigen, lagern sich Phenylsenföl, Phenylisocyanat und Kaliumcyanat direct ohne Abspaltung an.

Dieselben reagiren mit primären und secundären Aminen in der Weise, dass Additionsproducte entstehen, welche als substituirte Harnstoffe aufzufassen sind.

Wenn $R^I NH_2$ und $R^{II} NH$ ein primäres und ein secundäres Amin vorstellen, so verläuft beispielsweise für Phenylisocyanat die Reaction nach der Gleichung:

$$C_6H_5NCO + R^I NH_2 = C_6H_5NH-CO-NHR^I$$

und $$C_6H_5NCO + R^{II}NH = C_6H_5NH-CO-NR^{II}.$$

Mit Ammoniak oder substituirtem Ammoniak bilden daher diese Agentien Harnstoff resp. Thioharnstoff.

So erhielt Gebhardt,[2]) welcher die Reactionen mit Phenylisocyanat und Phenylsenföl eingehender studirte, aus Methylanilin und Phenylsenföl den Methyldiphenylsulfoharnstoff, sowie aus Aethylanilin und Phenylsenföl den Aethyldiphenylsulfoharnstoff.

---

[1]) Annalen 236, 135.

[2]) Berichte 17, 2088.

Infolge grösserer Reactionsfähigkeit des Phenylisocyanats erhielt er noch leichter durch Einwirkung desselben auf Methyl- und Aethylanilin den Methyl- bezw. den Aethyldiphenylharnstoff.

Ganz in derselben Weise bilden auch das Phenylhydrazin und dessen Derivate mit Kaliumcyanat, Phenylisocyonat und Phenylsenföl charakteristische Verbindungen, welche von E. Fischer[1]) mit dem Namen Semicarbazide resp. Sulfosemicarbazide bezeichnet wurden.[2])

Durch Einwirkung von cyansaurem Kali auf die neutralen Salze des Phenylhydrazins erhielt er das Phenylsemicarbazid:[3])

$$C_6H_5-NH-NH-CO-NH_2,$$

eine Verbindung, welche in ihrem Gesammtverhalten dem von demselben Forscher durch Vereinigung von Isocyansäureäther und Phenylhydrazin erhaltenen Aethylphenylsemicarbazid[4]) gleicht.

Rauchende Salzsäure, sowie Alkalien spalten dieselbe in Kohlensäure, Ammoniak und Phenylhydrazin, Fehling'sche Lösung wird schon in gelinder Wärme reducirt und mit salpetrigsaurem Natron behandelt, liefert sie ein gut krystallisirendes Nitrosoderivat, welches beim Kochen mit Alkalien in Diazobenzolimid, Kohlensäure und Ammoniak zerfällt und bei der Reduction mit Zinkstaub unter Abspaltung der NO-Gruppe ebenfalls in den Harnstoff zurückverwandelt wird.

Der Zerfall dieser Verbindungen und ihrer Derivate, der für die Aethylverbindung nach dem

---

[1]) Annalen 190, 113.

[2]) Carbazide benannte E. Fischer diejenigen Harnstoffderivate, deren beide Amidgruppen durch den Hydrazinrest ersetzt sind.

[3]) Annalen 190, 113.

[4]) Annalen 190, 109.

Schema: $C_9H_{12}N_4O_2 = C_6H_5-N_3 + C_2H_5-NH_2 + CO_2$ vor sich geht, liess E. Fischer[1]) einen Schluss auf die Constitution derselben ziehen.

Das aus dem Phenylhydrazin durch Einwirkung von salpetriger Säure entstehende Nitrosoderivat hat die Formel:

$$\begin{array}{c} C_6H_5-N-NH_2 \\ | \\ NO \end{array}$$

und liefert beim Kochen mit Alkalien Diazobenzolimid, dem hiernach die Formel:

$$\begin{array}{c} C_6H_5-N=N \\ \quad\quad\quad\quad\quad\quad // \\ \quad\quad\quad\quad\quad N \end{array}$$

zukommt.

Hieraus folgt, dass bei dem Aethylphenylnitrososemicarbazid die NO-Gruppe ebenfalls mit dem Stickstoff der ursprünglichen Imidgruppe des Phenylhydrazins verbunden ist, und dass die Formel:

$$\begin{array}{c} C_6H_5-N-NH-CO-NH-C_2H_5 \\ | \\ NO \end{array}$$

die Constitution der NO-Verbindung ausdrückt. Für das Aethylphenylsemicarbazid ergiebt sich daraus die entsprechende Formel:

$$C_6H_5-NH-NH-CO \cdot NH-C_2H_5$$

Hiernach ist auch bei den übrigen Hydrazinharnstoffen die ursprüngliche NH_2-Gruppe des Phenylhydrazins mit dem Harnstoff verbunden.

Kühn[2]) stellte Versuche an mit solchen Amidverbindungen, bei denen mehr als eine Amido- resp. Imidgruppe im Molekül enthalten ist und gewann durch Einwirkung von Phenylcyanat auf Phenylhydrazin das Diphenylsemicarbazid:

$$C_6H_5NH-CO-NH-NH\,C_6H_5$$

---

[1]) Annalen 190, 112

[2]) Berichte 17, 2880.

Durch Zusammenbringen gleicher Moleküle Phenylhydrazin und Phenylsenföl erhielt E. Fischer[1]) das entsprechende Diphenylsulfosemicarbazid:

$$C_6H_5—N_2H_2—CS—NHC_6H_5$$

Mit dieser Verbindung ist ein zweites Sulfosemicarbazid isomer von der Constitution

$$CS\begin{matrix}NHC_6H_5\\NC_6H_5—NH_2\end{matrix}.$$

welches von Vahle[2]) als α-Diphenylsulfosemicarbazid bezeichnet und von dem ersteren als β-Verbindung, entsprechend dem Schema:

$$\overset{\beta}{NH_2}-\overset{\alpha}{NH}\ CS—NH_2$$

unterschieden wurde.

Diese α-Verbindung ist noch nicht bekannt, jedoch stellte G. Pulvermacher[3]) das entsprechende Thiosemicarbazid dar und gelang es Vahle Derivate derselben zu erhalten.

Michaelis[4]) und Philips gewannen durch Einwirkung von Phenylsenföl auf Aethyl-, Isopropyl-, Isobutyl-, Isoamyl- und Benzylphenylhydrazin in alkoholischer Lösung die entsprechenden Sulfosemicarbazide, Reactionsprodukte, die sich durch grosse Beständigkeit und vollkommenes Krystallisationsvermögen auszeichnen.

Ferner fanden Michaelis[5]) und Schmidt dass sich Kaliumcyanat mit salzsaurem Benzoylphenylhydrazin zu dem Phenylbenzoylsemicarbazid:

$$C_6H_5N(CO\cdot C_6H_5)NH\cdot CO\cdot NH_2$$

[1]) Annalen 190, 122.
[2]) Berichte 27, 1513.
[3]) Berichte 26, 2812; 27, 613.
[4]) Annalen 252, 273; 280, 284; 285, 289.
[5]) Annalen 252, 317.

und Phenylsenföl mit derselben Base zu Diphenylbenzoylsulfosemicarbazid:

$$C_6H_5N(CO{-}C_6H_5)NH{-}CS{-}NH{-}C_6H_5$$

umsetzt, von welchen letzteres sich durch seine Schwerlöslichkeit auszeichnet.

Als ein Dihydrazin bildet das Aethylenphenylhydrazin mit Phenylsenföl zwei Sulfosemicarbazide, indem einmal nur eine, das anderemal beide Amingruppen in Function treten.

Michaelis[1]) und Burchard erhielten auf diese Weise, je nach der Menge des angewandten Phenylsenföls, das Aethylentriphenylmonosulfosemicarbazid:

$$C_2H_4\begin{cases}N(C_6H_5)NH{-}CS{-}NHC_6H_5\\N(C_6H_5)NH_2\end{cases}$$

und das Aethylentetraphenylsulfosemicarbazid:

$$C_2H_4\begin{cases}NC_6H_5NH{-}CS{-}NH{-}C_6H_5\\NC_6H_5NH{-}CS{-}NH{-}C_6H_5\end{cases}$$

Letztere Verbindung kann auch dadurch entstehen, dass man erstere längere Zeit in alkoholischer Lösung kocht.

Die bisher beschriebenen Versuche waren nur mit Hydrazinderivaten ausgeführt, die gleich den aus ihnen entstandenen Semicarbaziden mehr oder weniger basische Eigenschaften haben.

Angesichts dieser Thatsache war es interessant durch Versuche festzustellen, ob Kaliumcyanat Phenylisocyanat und Phenylsenföl auch mit Hydrazinderivaten, die einen geringeren oder keinen basischen Charakter haben, in entsprechender Weise sich zu charakteristischen Verbindungen vereinigen würden.

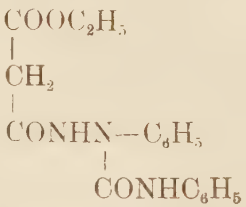
Schon Kühn[2]) hatte festgestellt, dass Phenylisocyanat mit Aniliden krystallinische Verbindungen

[1]) Annalen 254, 125.
[2]) Berichte 8, 861.

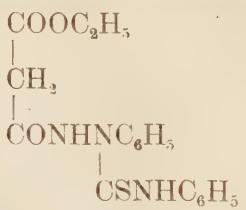
bildet, indem er aus Acetanilid den Diphenylacetylharnstoff darstellte:

$$C_6H_5NCO + C_6H_5NHC_2H_3O = C(=O)(NHC_6H_5)(N(C_2H_3O)C_6H_5)$$

Mit β-Säurehydraziden, die eher schwach sauren als basischen Charakter haben, stellten Michaelis[1]) und Burmeister nach dieser Richtung Versuche an, indem sie Malonsäureesterphenylhydrazid mit Phenylisocyanat und Phenylsenföl zusammenbrachten. Sie erhielten auf diese Art das Malonsäureesterdiphenylsemicarbazid:



und das Malonsäureesterdiphenylthiosemicarbazid:

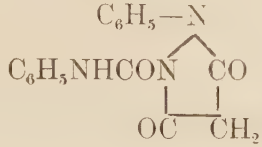


Die gleiche Erscheinung beobachteten dieselben bei dem Phenylpyrazolidon, dem Verseifungsprodukt des Malonsäureesterphenylhydrazids. Die Analyse hatte ergeben, dass bei zweckmässiger Vereinigung

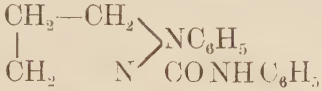
---

[1]) Berichte 24, 1800.

der Componenten ein Additionsproduct entsteht, dem folgende Constitutionsformel zukommt:



Auch Phenylpyrazolidin verbindet sich nach Untersuchungen von Michaelis[1]) und Lampe sehr leicht mit Phenylisocyanat und Phenylsenföl. Mit ersterem wurde das Diphenylpyrazolidinsemicarbazid:



erhalten, das letztere ergab eine Verbindung, die sich als Diphenylpyrazolidinthiosemicarbazid erwies.

Wenn schon aus diesen Angaben obige Erwartung ohne Weiteres eine Bestätigung fand, so hat Vahle[2]) durch seine Versuche den völligen Beweis geliefert, dass sich schwach saure Hydrazinderivate ebenfalls wie solche mit basischen Eigenschaften mit Phenylisocyanat und Phenylsenföl condensiren, indem er aus den Hydraziden der meisten einbasischen Säuren mit den genannten Körpern Semicarbazide resp. Sulfosemicarbazide gewann.

Des Weiteren legte derselbe dar, dass auch mit Hydrazonen das Phenylsenföl zu charakteristischen Körpern sich vereinigt.

Durch Herrn Professor Dr. Michaelis veranlasst, hatte ich mir die Aufgabe gestellt, die letzten Versuche des Herrn Vahle fortzusetzen und zugleich auch die Reactionsfähigkeit des Kalium-

---

[1]) Annalen 274, 327.
[2]) Berichte 27, 1513.

cyanats und des Phenylisocyanats gegenüber den Hydrazonen zu studiren.

Die Leichtigkeit, mit der Vahle durch Einwirken von Phenylsenföl auf Acetonhydrazon und Benzilidenhydrazon die entsprechenden Sulfosemicarbazide erhielt, berechtigte zu der Annahme, dass auch die beiden anderen Agentien in gleicher Weise reactionsfähig seien und dass alle drei auch mit höher substituirten Hydrazonen in Verbindung treten würden, wobei es noch von besonderem Interesse war, zu erfahren, inwiefern sich die schon von Vahle[1]) angedeutete geringe Tendenz des Phenylisocyanats sich mit den Hydrazonen zu vereinigen bewahrheiten würde.

[1]) Inaugural-Dissertation. Rostock 1894, S. 14.

Experimenteller Theil.

Derivate des Phenylhydrazins.

Um die von Vahle dargestellten Condensationsproducte, das Acetonphenylhydrazonphenylsulfosemicarbazid und das Benzilidenphenylhydrazonphenylsulfosemicarbazid genauer kennen zu lernen, wurden dieselben nochmals dargestellt und der Analyse unterzogen.

Acetonphenylhydrazon und Phenylsenföl.

Das Acetonphenylhydrazon wurde nach den Angaben von Reisenegger[1]) dargestellt. 20 gr Phenylhydrazin wurden unter Kühlen in Eiswasser allmählich mit Aceton im Ueberschuss versetzt. Sofort trat Trübung der Flüssigkeit ein und unter Wasseraustritt bildete sich in der Kälte ein Oel, das Fehling'sche Lösung nicht mehr reducirte. Hierauf wurde das überschüssige Aceton auf dem Wasserbad verdampft, das so isolirte Oel mit Wasser geschüttelt, die Base mit Kochsalz ausgesalzen und von dem salzhaltigen Wasser im Scheidetrichter getrennt. Nach dem Trocknen über kohlensaurem Kali wurde dieselbe in Vacuum destillirt. Die Verbindung geht hierbei grösstentheils bei 165° und 90 mm Druck als ein völlig klares hellgelbes Oel von eigenthümlichem Geruch über.

[1]) Berichte 16, 662.

Entgegen den Angaben von Vahle[1]) trat beim Erkalten des Destillationsproductes keine Krystallbildung auf und konnte auch, trotz Erniedrigung der Temperatur auf − 20° diese Beobachtung nicht gemacht werden.

Erst nach wochenlangem Stehen in gut verschlossenem Gefäss erstarrte dasselbe zu sehr schön ausgebildeten Krystallen, die den Schmelzpunkt 42° zeigten.

Sehr rasch tritt diese Krystallisation des Acetonphenylhydrazons ein, wenn das gut gekühlte Oel mit einem Krystall beschickt wird.

Bringt man das Oel mit einigen Tropfen Wasser zusammen, so beobachtet man, dass schon nach kurzem Umrühren gelbe Krystalle auftreten, die bei 15° schmelzen. Diese Verbindung ist jedoch ein Hydrat des Acetonphenylhydrazons und jederzeit leicht zu erhalten.

Berechnete Mengen von Phenylsenföl und Acetonphenylhydrazon wurden nun im geschlossenen Rohr 24 Stunden im Wasserbad auf 100° erhitzt. Die zuerst hellgelbe bis hellbraune Farbe der geschmolzenen Masse ging in eine dunkelbraune über. Das Reactionsproduct bildete eine ölige Flüssigkeit, welche in absolutem Alkohol gelöst und wiederholt aus dem Lösungsmittel umkrystallisirt wurde.

Das **Acetonphenylhydrazonphenylsulfosemicarbazid.**

$$\begin{array}{l} C_6H_5-\underset{\displaystyle CSNHC_6H_5}{\underset{|}{N}}-N=C\begin{cases}CH_3\\CH_3\end{cases} \end{array}$$

bildet weisse Nadeln, die bei 160° schmelzen. Hinsichtlich der Eigenschaften dieses Körpers wurden dieselben Beobachtungen gemacht, wie dies von Herrn

[1]) Inaugural-Dissertation. Rostock 1894, pag. 46.

Vahle angegeben und finden hierdurch die dort angegebenen Thatsachen eine Bestätigung.

Auch die Analyse lieferte den Beweis für die Richtigkeit der dortigen Angaben.

Eine Elementaranalyse ergab:

0,2824 gr lieferten 0,7031 CO_2 und 0,1591 H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
C = 67,84 %	67,67 %
H = 6,00 %	6,24 %

Benzilidenphenylhydrazon und Phenylsenföl.

Das Benzilidenphenylhydrazon wurde nach den Angaben von E. Fischer[1]) dargestellt. 10 gr Phenylhydrazin wurden nach dem Lösen in 20 gr Alkohol allmählich mit 10 gr Bittermandelöl versetzt. Die Mischung erstarrte nach einigem Umrühren zu einem dicken Brei von Benzilidenhydrazon. Derselbe wurde auf ein Filter gebracht, die flüssigen Bestandtheile abgesaugt und der Filterinhalt aus Alkohol umkyrstallisirt.

Der Schmelzpunkt liegt bei 152°.

Aequivalente Mengen Benzilidenphenylhydrazon und Phenylsenföl wurden im geschlossenen Rohr 12 Stunden lang auf 180° erhitzt. Das Reactionsproduct, das aus einem vollständig klaren Oel von hellgelber Farbe bestand, lieferte beim Lösen in absolutem Alkohol gelbliche Nadeln, die bei 182° schmolzen.

Das erhaltene:

Benzilidenhydrazonphenylsulfosemicarbazid

$$\begin{array}{l} C_6H_5-N-N=CH\,C_6H_5 \\ \qquad\quad | \\ \qquad\quad CS\,NH\,C_6H_5 \end{array}$$

wies ebenfalls die von Vahle erwähnten Eigenschaften auf.

[1]) Annalen 190.

Eine Elementaranalyse ergab folgende Zahlen: 0,2453 gr lieferten 0,6052 gr CO_2 und 0,1368 gr H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
C = 72,50 %	72,29 %
H = 5,13 %	5,02 %

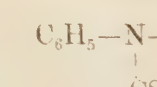
Methylaethylketonphenylhydrazon und Phenylsenföl.

Zur Darstellung von Methylaethylketonphenylhydrazon wurde Phenylhydrazon mit einem Ueberschuss von Methylaethylketon allmählich versetzt und das überschüssige Keton auf dem Wasserbad verdampft. Hierauf wurde die Base mit Wasser im Scheidetrichter geschüttelt, ausgesalzen und von der unterstehenden Flüssigkeit getrennt. Nachdem das Product über kohlensaurem Kali im Exsiccator getrocknet war, wurde dasselbe im Vacuum destillirt. Das bei 190° und 100 mm Druck erhaltene Destillat ergab ein völlig klares hellgelbes Oel.

Der Versuch, dasselbe in gleicher Weise wie das Acetonhydrazon in Krystallform zu gewinnen, führte zu keinem Resultat.

Berechnete Mengen von Methylaethylketon und Phenylsenföl wurden sodann 6 Stunden im geschlossenen Rohr auf 120° erhitzt. Das Reactionsproduct bildete eine braune Masse, die in absolutem Alkohol gelöst, nach längerem Stehen Krystalle lieferte. Nach zweimaligem Umkrystallisiren aus dem Lösungsmittel wurde die reine Verbindung erhalten.

Das **Methylaethylketonphenylhydrazinphenylsulfosemicarbazid**



bildet feine Nadeln, die bei 174° schmelzen. Dasselbe

ist in Alkohol, Aether, Benzol und Eisessig löslich und reducirt Fehling'sche Lösung weder in der Kälte noch in der Wärme.

Verdünnte Natronlauge ist ohne Einfluss, verdünnte Schwefelsäure löst die Verbindung nach einigem Erwärmen. Durch Alkali wird dieselbe sofort aus ihren Lösungen ausgeschieden, ebenso auf Zusatz von Wasser; sie zeigt also basischen Charakter.

Eine Analyse ergab:

0.2354 gr der angewandten Substanz lieferten 0,5906 CO_2 und 0,1324 H_2O.

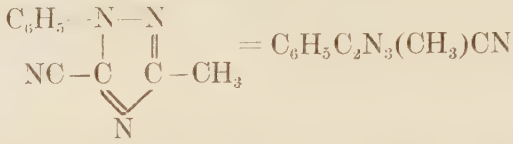
Berechnet:	Gefunden:
C = 68,68 %	68,42 %
H = 6,39 %	6,25 %

0.3465 gr angewandter Substanz gaben 0,2785 Ba SO

Berechnet:	Gefunden:
S = 10,77 %	10,92 %

Es wurde nun versucht analog den bisher erhaltenen Verbindungen von Hydrazonen mit Phenylsenföl auch solche mit höher substituirten Hydrazonen zu erhalten. Zu diesem Zwecke wurde eine Anzahl solcher Hydrazone nach den Angaben der betr. Autoren dargestellt und mit Phenylsenföl im zugeschmolzenen Rohr erwärmt. Hierbei wurde die Beobachtung gemacht, dass bei einer Temperatur, bei der die Componenten ohne Einwirkung auf einander blieben, die Erhöhung der Temperatur um wenige Grad genügte, um eine völlige Zersetzung herbeizuführen. Es mag dies Verhalten eine Erklärung darin finden, dass die höher substituirten Hydrazone sehr unbeständig sind und daher bei einer Temperatur, bei der das Phenylsenföl mit denselben in Reaction tritt, sich schon völlig zersetzt haben.

Derselbe erhielt durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Dicyanphenylhydrazin einen Körper von der Zusammensetzung:



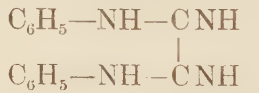
$$= C_6H_5C_2N_3(CH_3)CN$$

Aus der Analyse dieser Verbindung ging hervor, dass sich hier keine Acetylverbindung, wie man erwartete, gebildet hatte, sondern eine sauerstofffreie Verbindung: $C_{10}H_8N_4$, die sich nach ihrer empirischen Zusammensetzung nur durch ein Plus von 2 C von dem Dicyanphenylhydrazin unterschied.

Offenbar hat bei dieser Reaction die Monoacetylverbindung, die unstreitig sich zuerst gebildet hatte, 1 Molekül Wasser verloren und ist in die Anhydroverbindung übergegangen.

E. Fischer[1]) stellte für das Dicyanphenylhydrazin die Formel:

auf, indem er als Stütze hierfür die Analogie dieser Formel mit derjenigen des Cyananilins anführte:

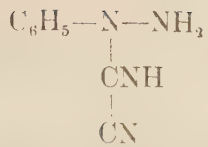


Da jedoch diese Formel die Entstehung obiger Anhydroverbindung nicht gut erklären kann, so nahm Bladin[2]) für das Dicyanphenylhydrazin die Formel:

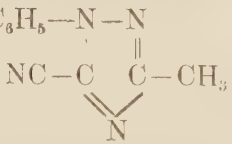
---

[1]) Annalen 190

[2]) Berichte 18, 1546



an, wonach die Anhydroverbindung die Constitution



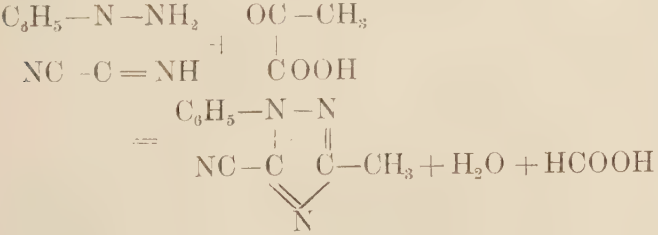
besitzt.

Denselben Körper erhielt Bladin[1]) sehr leicht durch Einwirkung von Brenztraubensäure auf Dicyanphenylhydrazin. Er löste die Cyanverbindung in Alkohol auf und gab die berechnete Menge Brenztraubensäure zu.

Nach Erwärmen und Verdunsten des Alkohol schied sich die Verbindung aus der Lösung krystallinisch ab.

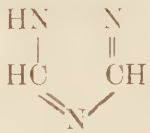
Der durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid erhaltene Körper und die oben genannte Verbindung schmolzen bei 108 - 109°; beide gaben beim Kochen mit alkoholischem Kali eine bei 176—177° unter Zersetzung schmelzende Carbonsäure und mit Wasserstoffsuperoxyd ein Amid von dem Schmelzpunkt 170° und beide zeigten in den gewöhnlichen Lösungsmitteln dieselbe Löslichkeit.

Die Reaction musste nach folgender Gleichung verlaufen:



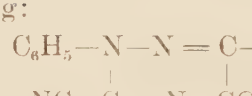
[1]) Berichte 19, 2599.

Diesen Körper nannte er Phenylmethylcyantriazol und leitete denselben von dem Triazol

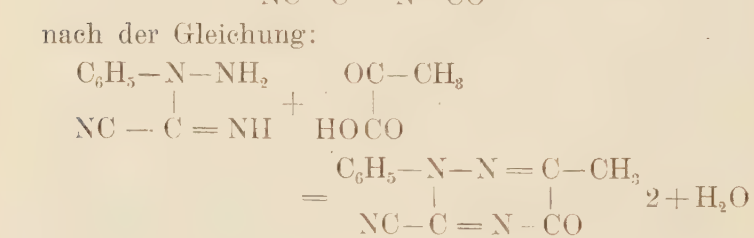


ab.

Er hatte erwartet einen Körper von der Zusammensetzung:



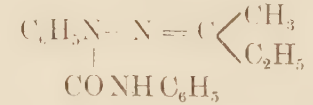
nach der Gleichung:



zu erhalten.

In ähnlich unerwarteter Weise wie oben kann auch die Reaction bei der Einwirkung von Phenylisocyanat auf die genannten Hydrazone verlaufen sein, so dass anstatt Körper von der Zusammensetzung

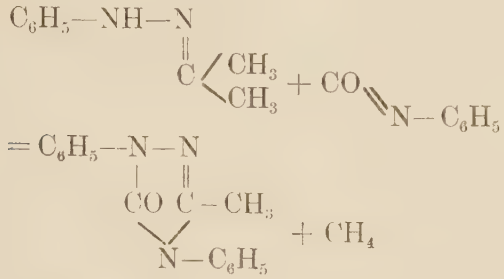
bezw.



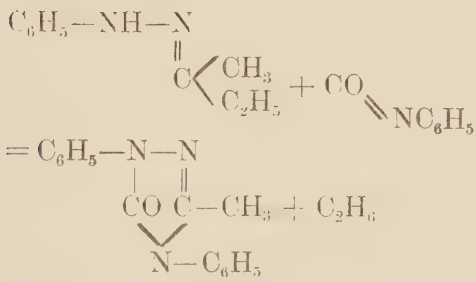
also Derivate eines symmetrischen Diphenylharnstoffshydrazins gebildet werden, hier die Componenten unter Austritt eines H-Atoms mit einer Alkylgruppe

unter Bildung eines Kohlenwasserstoffs zu Verbindungen zusammentreten, die als Abkömmlinge eines Dihydro-Triazols aufgefasst werden können.

Der Verlauf der Reaction kann in folgender Weise stattgefunden haben:



und



Die jedesmal erhaltene Verbindung wäre demnach 1 Phenyl — 3 Methyl — 4 Phenyl — 5 Triazolon.

Wenn auch durch die Elementaranalyse in Folge der Schwerverbrennlichkeit der Körper keine genaue Uebereinstimmung mit der Theorie erzielt werden konnte, indem stets ein Minus von 1—2 % Kohlenstoff und Wasserstoff gefunden wurde, so bestätigen doch die Stickstoffbestimmungen obige Zusammensetzung:

0,2068 gr der aus Phenylcyanat und Acetonphenylhydrazin erhaltenen Substanz gaben 30.2 cc N bei 21 ° und 76 mm Druck.

Berechnet:	Gefunden:
N = 16,73 %	16,62 %

0,2429 gr der aus Phenylcyanat und Methylaethylketonphenylhydrazin erhaltenen Substanz lieferten 34,9 cc N bei 12 ° und 745 mm Druck.

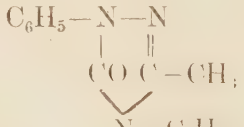
Berechnet:	Gefunden:
N = 16,73 %	16,56 %

Die bisher gemachten Beobachtungen gaben Veranlassung, das Verhalten des Phenylisocyanats auch dem leicht zu erhaltenden Aethylidenphenylhydrazin gegenüber zu untersuchen.

Zu dem letzteren gelangt man nach den Angaben von E. Fischer[1]), indem man in eine aetherische Lösung von Phenylhydrazin etwas mehr als die berechnete Menge frisch destillirten Acetaldehyds einträgt, bis eine Probe von Fehling'scher Lösung nicht mehr reducirt wird.

Der nach Abdampfen des Aethers bleibende ölige Rückstand erstarrte in der Kälte allmählich.

Nach Filtriren und Abpressen der Krystallmasse zwischen Fliesspapier zur Entfernung der öligen Beimengungen wurde der Rückstand aus Ligroïn umkrystallisirt, und durch öfteres Wiederholen dieser Operation ein völlig farbloses Präparat gewonnen. Auch hiermit trat Phenylisocyanat in gleicher Weise in Reaction wie mit Aceton- und Methylaethylhydrazon, so dass unter Austritt von 2 H-atomen wiederum die Verbindung:



erhalten wurde, wofür der gleiche Schmelzpunkt von 196° und das genau gleiche Verhalten spricht.

[1]) Annalen 190, 136.

Acetonphenylhydrazin und Kaliumcyanat.

Das oben beschriebene Acetonphenylhydrazon wurde, nachdem dasselbe, um ein völlig reines Product zu erhalten, nochmals im Vacuum destillirt war, mit derjenigen Menge verdünnter Salzsäure — deren Titer vorher bestimmt war — versetzt, die nöthig ist, um aus der dem Acetonphenylhydrazon aequivalenten Menge Kaliumcyanat die Cyansäure in Freiheit zu setzen. Spuren der Base gingen hierbei in Lösung.

Hierauf wurde in kleinen Portionen unter beständigem Umrühren das berechnete Quantum des fein pulverisirten cyansauren Kalis zugegeben. Nachdem die Reaction beendet, die schon in der Kälte eintrat, ballte sich in der Flüssigkeit eine grünliche Masse zusammen, die nach längerem Bearbeiten mit dem Glasstabe völlig fest wurde. Das Product wurde nun auf ein Filter gebracht und durch Waschen mit wenig kaltem Wasser von dem grössten Theil des anhaftenden Chlorkaliums befreit. Nach Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol schieden sich beim Erkalten gut ausgebildete Krystalle aus dem Lösungsmittel aus:

Das **Acetonphenylhydrazonsemicarbazid**

$$C_6H_5-\underset{\displaystyle CO-NH_2}{\underset{|}{N}}-N-C\begin{matrix}\diagup CH_3\\ \diagdown CH_3\end{matrix}$$

bildet weisse Nadeln, welche den Schmelzpunkt 140° zeigen. Dieselben lösen sich in Alkohol in jedem Verhältniss, etwas schwerer in Aether und Benzol. Durch Kochen mit Wasser geht die Verbindung in Phenylhydrazinsemicarbazid über.

Die Analyse ergab:

0,2380 gr lieferten 0,5457 CO_2 und 0,1477 H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
C = 62,82 %	62,52 %
H = 6.80 %	6.90 %

Stickstoffbestimmung.

0,207 gr gaben bei 20° und 768 mm Druck 40,0 ccm N

Berechnet:	Gefunden:
N = 21,99 %	22,34 %

Methylaethylketonphenylhydrazon und Kaliumcyanat.

Aequimolekulare Mengen der Componenten wurden unter Zusatz der berechneten Menge von Salzsäure mit einander vermischt. Nach längerem Umrühren mit dem Glasstabe bildete sich eine zähe Masse, die sich nach einiger Zeit fest zusammenballte. Dieselbe wurde auf ein Filter gegeben, zur Entfernung von Verunreinigungen mit kaltem Wasser gewaschen und hierauf aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt.

Das **Methylaethylketonphenylhydrazonsemicarbazid**

krystallisirt in feinen Blättchen, deren Schmelzpunkt bei 163° liegt. Sie sind löslich in Alkohol, Aether und Benzol und gehen bei längerem Erhitzen mit Wasser in das Phenylhydrazinsemicarbazid über.

Eine Analyse ergab:

0,2634 gr der angewandten Substanz lieferten 0,6205 CO_2 und 0,1703 H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
C = 64,39 %	64,24 %
H = 7,31 %	7,17 %

Derivate des Tolylhydrazins.

Das Monomethylderivat des Phenylhydrazins, das Tolylhydrazin ist demselben in seinen chemischen und physikalischen Eigenschaften sehr ähnlich.

So gelangte Raschen[1]) durch Erwärmen von p-Tolylhydrazin mit Aceton auf dem Wasserbad zu p-Acetontolylhydrazon.

Pinner[2]) erhielt durch vierstündiges Erhitzen von salzsaurem o-Tolylhydrazin mit 2 Molekülen Harnstoff das o-Tolylsemicarbazid:

$$CH_3-C_6H_4NH-NH-CO-NH_2$$

und in entsprechender Weise das isomere p-Tolylsemicarbazid.

Es wurden nun mit diesem Derivat des Phenylhydrazins ähnliche Versuche wie mit letzterem durchgeführt, um durch Einwirkung von Phenylsenföl Phenylisocyanat und Kaliumcyanat auf dasselbe zu Semi- resp. Sulfosemicarbaziden zu gelangen, wobei es jedoch nur gelang, das Condensationsproduct von Phenylsenföl und p-Acetontolylhydrazon zu erhalten.

Im Anschluss an diese Versuche wurden noch einige Salze des p-Acetontolylhydrazons dargestellt.

Zur Bereitung des letzteren wurde p-Tolylhydrazin, das nach E. Fischer[3]) in gleicher Weise wie das Phenylhydrazin dargestellt wurde, mit Aceton im Ueberschuss versetzt und hierauf das überschüssige Aceton auf dem Wasserbad vertrieben.

p-Acetontolylhydrazinchlorhydrat.

$$CH_3-C_6H_4-NH-N=C(CH_3)_2 \cdot HCl.$$

2 – 3 gr p-Acetontolylhydrazin wurden mit Aether versetzt und zu der erhaltenen Lösung unter Vermeidung eines Ueberschusses tropfenweise concentrirte Salzsäure zugegeben bis kein Niederschlag mehr eintrat.

Das gefällte salzsaure Salz wurde dann auf einem Filter von dem darüberstehenden Aether getrennt und

[1]) Annalen 239, 227.
[2]) Berichte 21, 1221.
[3]) Berichte 9, 890.

nach wiederholtem Abwaschen mit Aether getrocknet.

Es ergaben sich feine weiche Nadeln vom Schmelzpunkt 135°.

Eine Chlorbestimmung ergab:

0,3524 gr der angewandten Substanz lieferten 0,2567 gr Ag Cl.

Berechnet:	Gefunden:
18,88 % Cl.	18,01 % Cl.

p-Acetontolylhydrazinbromhydrat

$CH_3 - C_6H_4 - NH - N = C(CH_3)_2 \cdot HBr$

wurde erhalten durch Zusatz von Bromwasserstoffsäure zu einer ätherischen Lösung von p-Acetontolylhydrazon. Das nach Waschen des Niederschlags mit Aether erhaltene Product zeigte den Schmelzpunkt 195° und ergab folgende Analyse:

0,3795 gr lieferten 0,2963 gr Ag Br.

Berechnet:	Gefunden:
32,92 % Br	33,20 % Br

p-Acetontolylhydrazonnitrat

$CH_3 - C_6H_4 - NH - N = C(CH_3)_2 \cdot NO_3H$

Nach Versetzen einer ätherischen Lösung von p-Acetontolylhydrazon mit Salpetersäure schied sich ein weisser Niederschlag ab. Derselbe wurde auf ein Filter gegeben, zur Entfernung von Verunreinigungen mit Aether gewaschen und getrocknet.

Eine Stickstoffbestimmung ergab:

0,244 gr lieferten bei 9° und 764 mm Druck 38,6 ccm N.

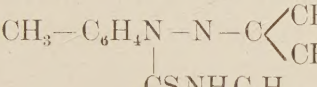
Berechnet:	Gefunden:
18,66 % N.	19,05 % N.

p-Acetontolylhydrazon und Phenylsenföl.

Um durch Einwirkung von Phenylsenföl auf p-Acetontolylhydrazon zu einem p-Acetontolyhydrazon-

phenylsulfosemicarbazid zu gelangen, wurden 5 gr des p-Acetontolylhydrazons mit etwas mehr als der berechneten Menge Phenylsenföl im eingeschlossenen Rohr 6 Stunden auf 120° erhitzt. Das Reactionsproduct war ein dickflüssiges Oel von brauner Farbe, aus dem sich nach Zusatz von etwas Alkohol nach einiger Zeit feste Bestandtheile ausschieden, die aus absolutem Alkohol umkrystallisirt, beim Erkalten Krystalle lieferten.

Das **p-Acetontolylhydrazonphenylsulfosemicarbazid**



bildet weisse Nadeln, die den Schmelzpunkt 164° besitzen und ist in Alkohol, Aether und Benzol leicht löslich. Fehling'sche Lösung wirkt weder in der Kälte noch in der Wärme ein. Von concentrirter Salzsäure wird die Verbindung leicht gelöst, Natronlauge ist ohne Wirkung auf dieselbe.

Aus der salzsauren Lösung wird sie auf Zusatz von Alkali wieder ausgeschieden, verhält sich daher wie das Acetonphenylhydrazonphenylsulfosemicarbazid.

Eine Stickstoffbestimmung ergab:

0,2205 gr der angewandten Substanz lieferten bei 9° und 771 mm Druck 25,0 N.

Berechnet:	Gefunden:
14,14 % N.	13,81 % N.

Vorliegende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium der Landes-Universität Rostock auf Veranlassung des Herrn Prof. Dr. A. Michaelis ausgeführt.

Es sei mir an dieser Stelle gestattet, Herrn Prof. Dr. A. Michaelis meinen verbindlichsten Dank auszusprechen für die freundliche Unterstützung, welche er mir dabei zu Theil werden liess.